

⑪ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 14 468 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
C 04 B 22/14
B 65 D 81/32
B 65 D 30/22

②① Aktenzeichen: 100 14 468.3
②② Anmeldetag: 23. 3. 2000
②③ Offenlegungstag: 19. 7. 2001

⑥⑥ Innere Priorität:
100 00 358. 3 07. 01. 2000

⑦① Anmelder:
Klaus Kehrmann GmbH, 47053 Duisburg, DE

⑦④ Vertreter:
Bockermann & Ksoll, Patentanwälte, 44791
Bochum

⑦② Erfinder:
Kehrmann, Alexander, 47546 Kalkar, DE

⑤⑤ Entgegenhaltungen:
DE 296 20 553 U1
AT 2 47 226
MANNS, W. LASKOWSKI, Ch.: Eisen(II)sulfat als
Zusatz zur Chromatreduzierung. In DE-Z: Beton,
H. 2/1999, S. 78-85;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Herstellung eines Baustoffs und Behälter für Zement

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines chromatarmer Baustoffs aus einer Mischung von Zement als hydraulischem Bindemittel, Wasser und Zuschlagstoffen sowie einem Behälter für Zement. Die im Zement enthaltenen Chromate werden erfindungsgemäß dadurch reduziert, dass der Mischung beim Anmischvorgang feuchtes Grünsalz zugefügt wird. Der erfindungsgemäße Behälter besteht aus einem zementbefüllten Reservoir, insbesondere einem Sack, dem lösbar ein separates Depot mit Grünsalz zugegeben ist. Das Depot kann auf der Baustelle geöffnet und das Grünsalz dem Gemenge beigegeben werden.

DE 100 14 468 A 1

DE 100 14 468 A 1

Die Erfindung betrifft einerseits ein Verfahren zur Herstellung eines chromatarnten Baustoffs aus einer Mischung von Zement als hydraulischem Bindemittel, Wasser und Zuschlagstoffen, wie Sand oder Kies, und andererseits einen Behälter für Zement.

Bei der Herstellung von Beton oder Mörtel auf der Baustelle wird der als hydraulisches Bindemittel zum Einsatz gelangende Zement zu einem großen Teil händig verarbeitet. Die bislang üblichen Zemente gelten aber aufgrund ihres Chromatgehalts als Allergieauslöser für Hautekzeme, insbesondere der sogenannten Maurerkrätze.

Chromathaltiger Zement enthält bis zu 100 ppm Chrom(VI)-Verbindungen (Chromate), von denen etwa 20% löslich sind. Das lösliche Chromat ist die Ursache der allergischen Zementekzeme. Durch Einsatz chromatarner Zemente und chromatarmer zementhaltiger Zubereitungen wie zementhaltiger Fliesenkleber oder Trockenmörtel können diese Erkrankungen weitgehend vermieden werden. Aus diesem Grund sollen zukünftig zementhaltige Baustoffe, die von Hand verarbeitet werden, ausschließlich chromatarm hergestellt werden. Chromatarne Zemente enthalten weniger als 2 ppm wasserlösliches Chromat(VI) bezogen auf die Trockenmasse.

In diesem Zusammenhang ist es bekannt, den Chromatgehalt im Zement durch Zugabe eines Reduktionsmittels, nämlich Eisen(II)-sulfat, zu reduzieren. Hierzu wird dem Zement gemäß der DE 197 44 035 A1 trockenes granulartförmiges Eisen(II)-sulfat in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-% bei der Entnahme des Zements aus einem Großsilo zugegeben. Beim Anmachen der Mörtel- oder Betonmischung löst sich das granulartförmige Eisen(II)-sulfat im Anmachwasser auf und kommt beim Vermischen mit dem Chromat(VI) in Kontakt, wodurch dieses chemisch reduziert wird.

Eisen(II)-sulfat verliert jedoch durch Oxidation mit Luftsauerstoff an Wirksamkeit. Aus diesem Grund wird das Eisen(II)-sulfat dem Zement bei dem bekannten Vorschlag auch erst bei der Entnahme aus dem Großsilo zugegeben, um so die Gefahr einer unerwünschten Reaktion des zugemischten granulartförmigen Eisen(II)-sulfats mit dem Zement zu verringern.

Der mit dem Reduktionsmittel versetzte Zement muss dann sachgerecht gelagert werden, um eine Reaktion des Eisen(II)-sulfats zu vermeiden. Auch dürfen bestimmte Lagerfristen nicht überschritten werden, da das Reduktionsmittel sonst stark in seiner Wirksamkeit verliert. Grundsätzlich kann von einer Lagerfähigkeit von ca. sechs Monaten ausgegangen werden.

Nachteilig ist ferner, dass das Eisen(II)-sulfat granulartförmig vorliegen muss. Hierfür ist eine Trocknung und Aufbereitung desselben notwendig, was sich entsprechend kosten erhöhend auf das Produkt niederschlägt.

Der Einsatz von chromatreduzierten Silozementen wird derzeit in Fachkreisen nicht für erforderlich gehalten, weil dieser überwiegend maschinell verarbeitet wird, z. B. als Transportbeton.

Der Erfindung liegt ausgehend vom Stand der Technik die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren aufzuzeigen, welches eine einfache und wirtschaftliche Herstellung eines chromatarnten Baustoffs ermöglicht und einen Behälter zu schaffen, in dem Zement mit einem für die Chromatneutralisierung erforderlichen Reduktionsmittel bevorratet ist, ohne dass die Qualität des Zements oder die Wirksamkeit des Reduktionsmittels beeinträchtigt wird.

Die Lösung des verfahrensmäßigen Teils dieser Aufgabe besteht in der im Kennzeichen von Anspruch 1 aufgeführten

Maßnahme. Danach wird der Mischung aus Zement, Wasser und Zuschlagstoffen beim Anmischvorgang grünes Eisen(II)-sulfat, sogenanntes Grünsalz zugefügt. Das Grünsalz besitzt die gleichen Reduktionseigenschaften bezüglich der Chrom(VI)-Verbindungen wie trockenes Eisen(II)-sulfat in Granulatform, ist jedoch wesentlich kostengünstiger.

Grünsalz fällt als Abfall- oder Nebenprodukt bei verschiedenen industriellen Prozessen, beispielsweise der Titandioxidherstellung aus Titanerz an. Bei der Titandioxidherstellung nach dem Sulfatverfahren wird das feingemahlene Titanerz mit konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen. Das im Erz enthaltene Eisenoxid reagiert zu Eisensulfat, das Titanerz zu Titansulfat. Die Abtrennung des Eisensulfats vom Titansulfat erfolgt durch Kristallisation. Aufgrund der höheren Wasserlöslichkeit kristallisiert das Eisensulfat zu grünem Eisen(II)-sulfat aus und kann abgetrennt werden. Das Grünsalz ist mithin ein Abfallprodukt der Titandioxidherstellung. Auch bei Beizprozessen in Hüttenwerken beispielsweise fällt Grünsalz an.

Dieses feuchte Grünsalz kann erfindungsgemäß als Reduktionsmittel beim Anmischen des Baustoffs, insbesondere einer Mörtel- oder Betonmischung, verwendet werden. Eine aufwendige Aufbereitung oder Trocknung des Grünsalzes vor dessen Verwendung ist nicht erforderlich. Hierdurch können die Kosten für einen chromatarnten Baustoff um ein Vielfaches reduziert werden. Da das Grünsalz erst beim Anmischen zugesetzt wird, müssen auch keine über das übliche Maß hinausgehenden Vorkehrungen hinsichtlich der Lagerfähigkeit eines Zements getroffen werden.

Nach Anspruch 2 wird der Mischung Grünsalz in einer Menge zwischen 0,01 Gew.-% und 3 Gew.-% zugemischt. Hierdurch kann eine wirksame Reduktion des Chromatgehalts bis unterhalb der schädlichen Grenzen bewirkt werden.

Zur Verbesserung des Handlings des feuchten Grünsalzes kann es zweckmäßig sein, diesem ein inertes Trägermaterial, z. B. gemahlene Kalkstein, natürliche Mineralien oder ähnliche feinkörnige oder pulverförmige Substrate mit großer Oberflächenstruktur zuzumischen (Anspruch 3). Vorzugsweise liegt der Anteil an inertem Trägermaterial zwischen 5% und 15% bezogen auf die Menge des Grünsalzes, wie dies Anspruch 4 vorsieht.

Das inerte Trägermaterial sorgt durch seine große Oberflächenstruktur dafür, dass das am Grünsalz gebundene Wasser reduziert wird, ohne dass hierfür ein thermischer Trocknungsvorgang erforderlich ist. Diese Maßnahme trägt zu einem besseren Handling im Betrieb sowie einem verbesserten Transport des Materials über Lkws zum Zementwerk bei. Der Umgang mit dem modifizierten Grünsalz im Zementwerk sowie die Lagerhaltung und die Dosierung können hierdurch verbessert werden. Einfluss auf die Chromatreduktionseigenschaften des Grünsalzes haben die inertten Trägermaterialien nicht.

Die Lösung des gegenständlichen Teils der Aufgabe ist in den Merkmalen des Anspruchs 5 charakterisiert.

Der erfindungsgemäße Behälter umfasst ein zementbefüllbares Reservoir und ein dem Reservoir lösbar zugeordnetes separates Depot mit Grünsalz.

Dies kann in der Praxis so aussehen, dass einem handelsüblichen Sackzement eine entsprechende auf sein Füllgewicht abgestimmte Menge an Grünsalz in einem Beipack-Depot, beispielsweise in Form eines folienverschweißten Säckchens, beigegeben wird. Erst beim Anmischen des Baustoffs wird das Depot geöffnet und das Grünsalz der Mischung zugefügt. Das Depot kann hierbei im Sack (Anspruch 6) vorgesehen sein. Möglich ist selbstverständlich auch, dass das Depot außen am Zementsack zu befestigen (Anspruch 7). Ferner ist es denkbar, das Zementreservoir und das Depot so zu verbinden, dass das Grünsalz beim Öff-

nen des Behälters und Entleeren automatisch dem Zement zugegeben wird.

Für die Praxis wird eine Menge an Grünsalz zwischen 0,1 Gew.-% und 3 Gew.-% bezogen auf die Füllmenge des Zementreservoirs als vorteilhaft angesehen (Anspruch 8).

Um ein einfaches Öffnen des Depots zu gewährleisten, weist dieses gemäß den Merkmalen des Anspruchs 9 eine Sollöffnungsstelle auf.

Die Erfindung ist nachfolgend anhand von in den Zeichnungen dargestellten Ausführungsbeispielen schematisch beschrieben. Es zeigen:

Fig. 1 im Schema das Herstellungsverfahren eines Baustoffs und

Fig. 2a u. 2b einen erfindungsgemäßen Behälter für Zement.

Fig. 1 zeigt schematisch den Verfahrensablauf bei der Herstellung eines chromatarmer Baustoffs.

Im Betonwerk werden die grobkörnigen Zuschlagstoffe (Sand oder Kies), Zement und Wasser vermischt. Falls notwendig können dem Baustoff auch Betonzusätze zur Beeinflussung der Eigenschaften des Betons zugesetzt werden. Der Zement dient als hydraulisches Bindemittel. Zur Reduzierung der im Zement enthaltenen Chromate wird der Mischung beim Anmischvorgang grünes Eisen(II)-sulfat, sogenanntes Grünsalz, in feuchter oder mittels eines inerten Trägermaterials wie gemahlenem Kalkstein modifizierter Form beigegeben. Das Grünsalz wird in geeigneten Depots bevorratet und in der jeweils erforderlichen Menge zugegeben. Möglich ist es auch, das Grünsalz mit dem Anmachwasser einzubringen.

Die Zugabe des Grünsalzes beim Anmischvorgang kann manuell oder automatisch erfolgen. Hierbei erfolgt eine Abstimmung der Mischung hinsichtlich Art und Gewicht der einzelnen Komponenten. Hieraus wird die erforderliche Menge an Grünsalz ermittelt und prozessautomatisiert in den Mischprozess eingetragen.

Der Anmischvorgang erfolgt in geeigneten Betonmischmaschinen, beispielsweise in Kipptrommelmischern, Stetigmischern oder Transportmischern.

Fig. 2a zeigt einen Behälter 1 für Zement. Dieser umfasst ein zementbefülltes Reservoir 2 in Form eines Papiersacks, dem Grünsalz in einem Depot 3 beigegeben ist. Das Depot 3 ist ein grünsalzbefülltes Foliensäckchen. Grundsätzlich kann das Depot 3 auch mittels eines inerten Trägermaterials modifiziertes Grünsalz enthalten. Durch die separate Aufbewahrung unter Abschluss gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit ist sichergestellt, dass eine chemische Reaktion des Grünsalzes vermieden wird. Die Fähigkeit, Chrom(VI)-Verbindungen zu reduzieren, bleibt quasi unbegrenzt erhalten. Erst beim Anmischen auf der Baustelle wird das Depot 3 geöffnet und dem herzustellenden Baustoffgemisch zugegeben. Hierbei vermischt sich das Eisen(II)-sulfat im Anmachwasser und reduziert die Chromate auf unbedenklichen Werte unter 2 ppm.

Das Depot 3 kann eine Sollöffnungsstelle 4 aufweisen, die ein Öffnen von Hand erleichtert, beispielsweise in Form einer Aufreißnaht.

Möglich ist ferner, dass das Depot 3 außen am Reservoir 2 angeordnet ist, wie dies Fig. 2b zeigt. Ansonsten entspricht die Darstellung derjenigen von Fig. 2a.

Bezugszeichenaufstellung

- 1 Behälter
- 2 Reservoir
- 3 Depot
- 4 Sollöffnungsstelle

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines chromatarmer Baustoffs aus einer Mischung von Zement als hydraulischem Bindemittel, Wasser und Zuschlagstoffen, wie Sand oder Kies, dadurch gekennzeichnet, dass der Mischung beim Anmischvorgang Grünsalz (Eisen(II)-sulfat) zugefügt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Grünsalz in einer Menge zwischen 0,01 Gew.-% und 3 Gew.-% zugemischt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass dem Grünsalz ein inertes Trägermaterial beigegeben ist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass inertes Trägermaterial in einer Menge zwischen 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% bezogen auf die Grünsalzmengenzugemischt ist.
5. Behälter für Zement, der aus einem zementbefüllbaren Reservoir (2), insbesondere einem Sack, und einem dem Reservoir (2) lösbar zugeordneten separaten Depot (3) mit Grünsalz besteht.
6. Behälter nach Anspruch 5, bei welchem das Depot (3) im Reservoir (2) vorgesehen ist.
7. Behälter nach Anspruch 5 oder 6, bei welchem das Depot (3) außen am Reservoir (2) vorgesehen ist.
8. Behälter nach einem der Ansprüche 5 bis 7, bei welchem das Depot (3) Grünsalz in einer Menge zwischen 0,01 Gew.-% und 3 Gew.-% der Zementmenge im Reservoir (2) enthält.
9. Behälter nach einem der Ansprüche 5 bis 8, bei welchem das Depot (3) eine Sollöffnungsstelle (4) aufweist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

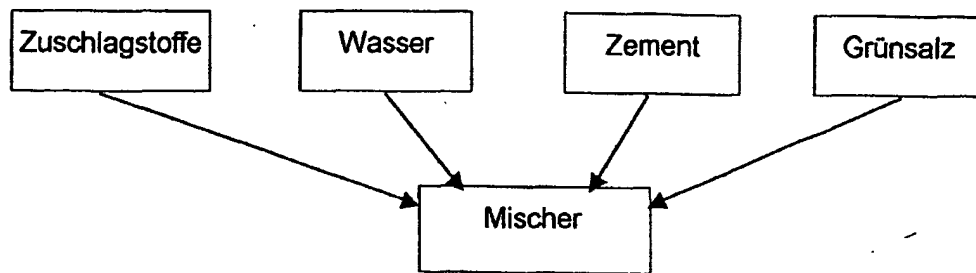


Fig. 1

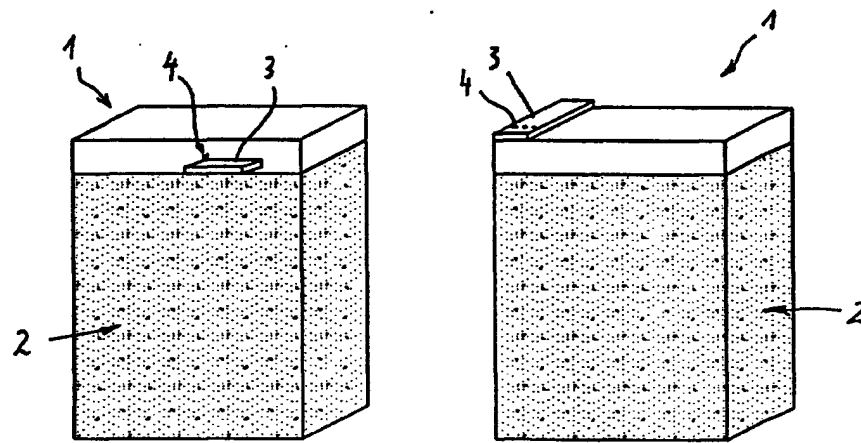


Fig. 2a

Fig. 2b